

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-025611

(43)Date of publication of application : 25.01.2002

(51)Int. CL

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2000-206469

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND
CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.2000

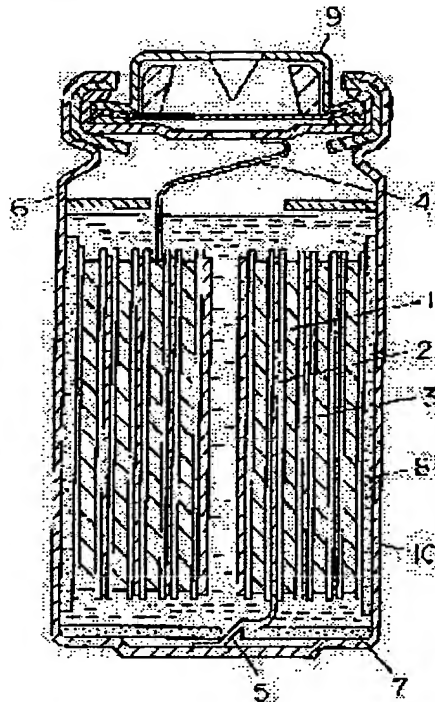
(72)Inventor : MURAI SUKEYUKI
INABA YUKISHIGE
KATO KIYOMI
SUGIMOTO TOYOJI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with a high storage characteristic, a high cycle characteristic, and high energy density by minimizing the decomposition of an electrolyte and the change of electrolyte composition.

SOLUTION: In this nonaqueous electrolyte secondary battery, the specific surface area of a positive electrode active material is specified as 0.25-0.75 m²/g, and ethylene sulfite and vinylene carbonate are included in the electrolyte.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-25611

(P2002-25611A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

| (51) Int. Cl. | 識別記号 | F I | キーワード (参考) |
|---------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 M 10/40 | | H 0 1 M 10/40 | A 5 H 0 2 9 |
| 4/02 | | 4/02 | C 5 H 0 5 0 |
| 4/58 | | 4/58 | |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願2000-206469 (P2000-206469)

(22) 出願日 平成12年7月7日 (2000.7.7)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 村井 祐之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 稲葉 幸重

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

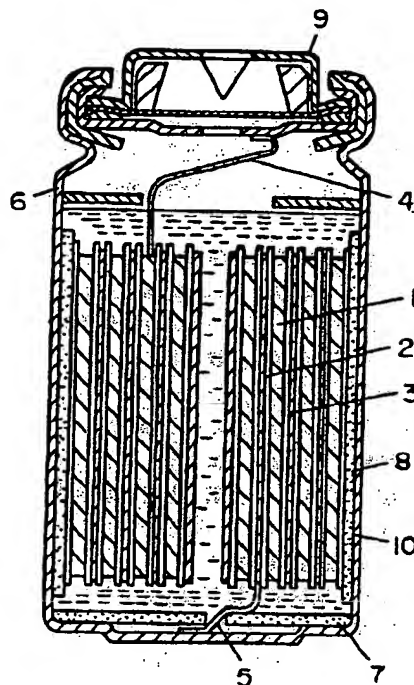
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池において電解液の分解および電解液組成の変化を最小限に抑え、保存特性、サイクル特性に優れた高エネルギー密度の非水電解液二次電池を得ることを目的としている。

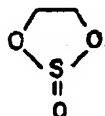
【解決手段】 非水電解液二次電池において、正極活物質の比表面積を $0.25 \sim 0.75 \text{ m}^2/\text{g}$ かつ電解液中にエチレンサルファイトとビニレンカーボネードを含むことを特徴とする。



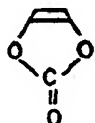
【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵、放出することが可能な活物質を用いた正、負極と非水電解液を備え、前記正極活物質粒子の比表面積が $0.25 \sim 0.75 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ前記非水電解液が(化1)に示すエチレンサルファイトと(化2)に示すビニレンカーボネートを含む非水電解液二次電池。

【化1】



【化2】



【請求項2】 電解液総量に対してエチレンサルファイトが0.5重量%以上2.0重量%以下であり、かつビニレンカーボネートが0.5重量%以上3重量%以下である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 非水電解液がエチレンカーボネートおよび非対称鎖状カーボネートを含む請求項1または請求項2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 正極活物質が LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 より選ばれる少なくとも1つである請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池の、とくにその正極活物質及び電解液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解液二次電池は高電圧で高エネルギー密度が期待され、盛んに研究がなされている。

【0003】特に、より高エネルギー密度を有する4ボルト級の非水電解液二次電池の正極活物質として LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 などが注目され、 LiCoO_2 はリチウムイオン電池の正極活物質として広く用いられている。

【0004】一方、負極としては安全性やレート特性などの点から金属リチウムに代わり、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素材料、とくに黒鉛材料が広く用いられている。特に、黒鉛化度の進んだ黒鉛粉末は、高容量で、放電電位が金属リチウムに比べ約0.1V貴であり、電池電圧の低下が少ないという特徴を有しており、盛んに研究がなされてきた。

【0005】このような非水電解液二次電池の電解液の

溶媒としては例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどが研究されてきたが、黒鉛系負極を用いた非水電解液二次電池においてはプロピレンカーボネートを主溶媒に使用すると黒鉛表面で溶媒の分解が激しく進行し、黒鉛系負極への円滑なリチウムの吸蔵、放出が不可能となる。

【0006】一方エチレンカーボネートはこのような分解がないことから黒鉛系負極を用いた非水電解液二次電池の主溶媒にはエチレンカーボネートが主溶媒として使用されている。エチレンカーボネートはプロピレンカーボネートに比べ、凝固点が 36.4°C と高いために単独ではなく鎖状カーボネートなどの低粘性溶媒と混合して用いられる。

【0007】しかしながら、これらの鎖状カーボネートを含有する電解液を用いた際、電解液の分解に起因すると思われる保存特性やサイクル特性の低下により初期の特性が維持できないという問題もある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの従来技術の問題点を解決することを目的としている。すなわち本発明は、非水電解液二次電池の電解液の分解および電解液組成の変化を最小限に抑え、保存特性、サイクル特性に優れた高エネルギー密度の非水電解液二次電池を得ることを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は正極活物質の比表面積を $0.25 \sim 0.75 \text{ m}^2/\text{g}$ としかつ電解液にエチレンサルファイトとビニレンカーボネートとを含むものであり、とくにエチレンサルファイトを0.5～2.0重量%、ビニレンカーボネートを0.5～3.0重量%含むことが好ましく、保存特性とサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができることがわかった。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、リチウムの吸蔵、放出可能な正、負極の活物質と非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液から少なくとも構成される非水電解液二次電池において、正極活物質の比表面積を $0.25 \sim 0.75 \text{ m}^2/\text{g}$ かつ電解液中にエチレンサルファイトとビニレンカーボネートを含むことを特徴とするものである。とくにエチレンサルファイトとビニレンカーボネートの含有量をそれぞれ0.5～2.0重量%、0.5～3.0重量%の範囲が好ましい。

【0011】また、正極活物質としては LiCoO_2 や LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 を用いることができ、これらの正極活物質の比表面積は $0.25 \sim 0.75 \text{ m}^2/\text{g}$ とする。正極の形状は必要に応じて結着剤および導電剤とともに混合したのちアルミニウム箔などの集電体に

塗布したシート状電極およびプレス成形をしたペレット電極が使用可能である。

【0012】一方、負極活物質としてはリチウムを吸蔵、放出可能な炭素材料を用いることができ、とくにX線回折における格子面(002)面のd値が0.335~0.340nmの範囲であることが好ましい。

【0013】また、非水電解液は溶媒としてエチレンサルファイトとビニレンカーボネートを含有し、さらにエチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートから選ばれる少なくとも1つを混合した混合溶媒を用いることが好ましく、非水電解液中のエチレンサルファイトとビニレンカーボネートの含有量はそれぞれ0.5~2.0重量%、0.5~3.0重量%の範囲が好ましい。

【0014】

【実施例】次に本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0015】(実施例1)図1は本発明の非水電解液二次電池の縦断面図を示したものである。

【0016】電池を以下の手順により作製した。正極活物質である LiC_6O_2 は $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と C_6O_4 とを $\text{C}_6\text{O}/\text{Li}$ モル比で0.97~1.04の範囲で混合し、900℃で加熱することによって合成した。 LiC_6O_2 の比表面積はこの $\text{C}_6\text{O}/\text{Li}$ モル比を変化させることにより0.23~1.25 m^2/g の範囲で任意にすることができた。さらに、これを100メッシュ以下に分級したものを正極活物質とした。

【0017】正極活物質10.00gに対して導電剤としてアセチレンブラック粉末を1.00g、結着剤としてのポリ4フッ化エチレンディスパーションを1.00gと1%のメチルセルロース粉末を純水に溶解した粘性水溶液を35.0g加え、混練してペースト状にし、アルミニウムの芯材に塗布し、乾燥、圧延して正極を得た。

【0018】負極としては負極活物質であるリチウムを吸蔵、放出可能な黒鉛粉末10.00gに対して1.00gのポリ4フッ化エチレンディスパーションと水を加え、ペースト状にし、これを銅の芯材に塗布、乾燥し、圧延して得た。

【0019】図1に示すように極板群は正極リード4を有する正極板1と負極リード5を有する負極板2間に両極板より幅の広い帯状の多孔性ポリエチレン製セパレータ3を介して全体を渦巻状に捲回して構成した。

【0020】さらに、この極板群の上下にはそれぞれにポリプロピレン樹脂製の上部絶縁板6、下部絶縁板7を配して電池ケース8に挿入した。次に、電池ケース8の上部に段部を形成させた後、非水電解液を注入し、封口板9で密閉して電池とした。

【0021】非水電解液としてはエチレンカーボネー

ト、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートの混合物(1:1:1容積比)にエチレンサルファイト(ES)1重量%およびビニレンカーボネート(VC)2重量%添加した溶媒に、溶質として LiPF_6 を1モル/リットル溶解して調整した。

【0022】(比較例)溶媒としてエチレンサルファイトとビニレンカーボネートを含有しない電解液を用いる以外は、実施例1と同様の方法で比較例の電池を作製した。

【0023】(実施例2)実施例2では比表面積が0.49 m^2/g である正極活物質を用い、電解液中に含有するエチレンサルファイトとビニレンカーボネートの最適化を行った結果を示す。

【0024】エチレンサルファイトおよびビニレンカーボネートの含有量をそれぞれ0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0重量%とした電解液を作成し、実施例1と同様の方法で電池を作成した。

【0025】これらの実施例1、2および比較例の電池を20度において放電電流1Aで放電試験を行った。また、充電状態の電池を60度で20日間保存し、保存前と保存後の容量比率を比較した。さらに45度においてサイクル試験を行った。

【0026】図2に実施例1および比較例の電池の保存前後の電池容量比および45度サイクルにおける100サイクル時点の放電容量維持率を示す。正極の比表面積が0.75 m^2/g 以下の範囲ではエチレンサルファイトとビニレンカーボネート両者を含有する電池は含有しないものに比較して優れた保存特性、サイクル特性を有していることがわかる。特性が向上する理由としては、含有したエチレンサルファイトとビニレンカーボネートが正極の表面で分解され、適度な被膜が形成されることにより、電解液の主溶媒と電極表面が直接接触することがなくなり、電解液の分解を抑制するためであると考えられている。

【0027】しかし、正極活物質の比表面積が1 m^2/g を超える場合、エチレンサルファイトおよびビニレンカーボネートが共存しても、保存特性が低下することがわかった。これは正極活物質の比表面積が大きくなると、含有したエチレンサルファイトあるいはビニレンカーボネートが正極表面上で過剰に分解され、正極表面上に不動態被膜を形成してしまうためであると思われる。

【0028】(表1)に実施例2にて作製した電池の60℃保存前後の容量維持率を、(表2)には45度サイクル試験の100サイクル時点での容量維持率をエチレンサルファイト(ES)とビニレンカーボネート(VC)の含有量とともに示す。

【0029】

【表1】

| ES量 VC量 | 0.2wt% | 0.5wt% | 1.0wt% | 2.0wt% | 3.0wt% | 5.0wt% |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0.2wt% | 92.0 | 94.1 | 97.2 | 97.4 | 97.3 | 97.3 |
| 0.5wt% | 91.5 | 93.5 | 97.1 | 97.2 | 97.0 | 97.1 |
| 1.0wt% | 90.4 | 93.2 | 97.3 | 97.3 | 96.6 | 96.8 |
| 2.0wt% | 90.0 | 93.5 | 96.9 | 97.1 | 97.0 | 96.0 |
| 3.0wt% | 89.5 | 92.0 | 96.0 | 96.8 | 96.2 | 96.4 |
| 5.0wt% | 85.3 | 90.1 | 93.8 | 94.2 | 95.2 | 95.2 |

【0030】

【表2】

| ES量 VC量 | 0.2wt% | 0.5wt% | 1.0wt% | 2.0wt% | 3.0wt% | 5.0wt% |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0.2wt% | 81.0 | 80.5 | 81.5 | 80.0 | 79.8 | 79.5 |
| 0.5wt% | 85.2 | 85 | 85.1 | 84.3 | 82.0 | 82.5 |
| 1.0wt% | 86.5 | 86.0 | 85.8 | 84.5 | 82.1 | 81.8 |
| 2.0wt% | 87.2 | 86.7 | 86.5 | 85.3 | 83.0 | 82.0 |
| 3.0wt% | 88.3 | 87.2 | 86.4 | 85.8 | 83.5 | 81.0 |
| 5.0wt% | 90.0 | 87.0 | 86.5 | 86.2 | 84.5 | 83.0 |

【0031】これらの表から、ビニレンカーボネートの最適範囲としては0.5～3%が最適であることがわかる。またエチレンサルファイトの最適範囲は0.5～2重量%であった。

【0032】上記実施例では電解液として、1モル/リットルの六フッ化リン酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等比体積混合溶液の場合について説明したが、溶媒としてはこの他に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエトキシカーボネートなどのカーボネート類、ガンマーブチロラクトン、酢酸メチルなどのエステル類を単独あるいは1つ以上を混合して用い、溶質として過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、六フッ化リン酸リチウムを用いた場合でも、同様の結果を得た。

【0033】また、実施例では正極活物質として LiCoO_2 を用いて説明したが、正極活物質としてはこの他に、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などを用いても同様の

結果が得られることはいうまでもない。

【0034】

【発明の効果】以上のように、本発明では、正極活物質粒子の比表面積が $0.25 \sim 0.75 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ非水電解液が溶媒としてエチレンサルファイトとビニレンカーボネートを含むため、保存特性とサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができ、非水電解液二次電池の高性能化に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の円筒型非水電解液二次電池の縦断面図

【図2】実施例1と比較の電池の60℃保存特性およびサイクル特性を示した図

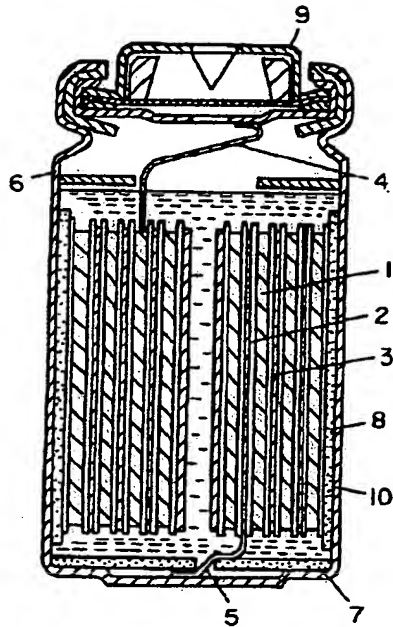
【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 負極板
- 3 セパレータ
- 4 正極端子

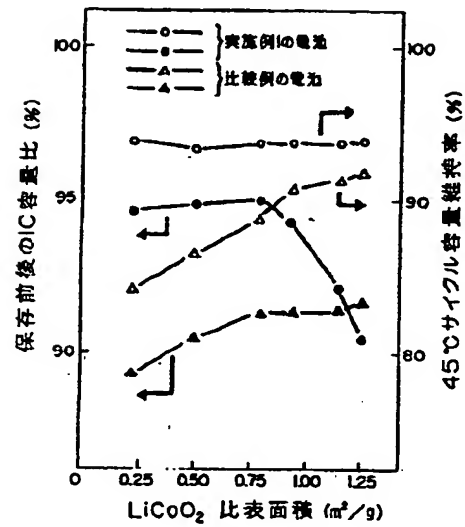
- 5 負極端子
- 6 上部絶縁板
- 7 下部絶縁板

- 8 電池ケース
- 9 封口板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 加藤 清美
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
- (72)発明者 杉本 豊次
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL06 AM02
AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14
DJ09 HJ01 HJ07
5H050 AA07 AA09 BA17 CA08 CA09
CB07 DA13 HA01 HA07

THIS PAGE BLANK (USPTO)